



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

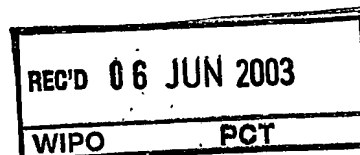
10/510047
PCT/JP03/04622
01 OCT 2004
11.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月25日



出願番号
Application Number:

特願2002-123463

[ST.10/C]:

[JP2002-123463]

出願人
Applicant(s):

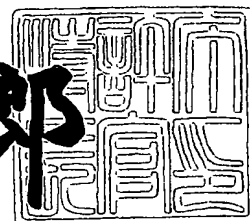
日本碍子株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3037153

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04038

【提出日】 平成14年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04
B01J 21/16
B01J 32/00

【発明の名称】 セラミックスハニカム構造体、セラミックス構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 平井 貞昭

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 川江 孝行

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円



特 2.002-123463



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックスハニカム構造体、セラミックス構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、前記流入端部から前記流出端部まで連通する、流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体であって、

単位体積当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。

【請求項 2】 流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体であって、

単位体積当りの気孔率が、前記セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。

【請求項 3】 前記気孔率が 10～50%である請求項 1 又は 2 に記載のセラミックスハニカム構造体。

【請求項 4】 流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、前記流入端部から前記流出端部まで連通する、流体の流路となる多数の貫通孔を備えた多孔質のセラミックス構造体であって、

単位体積当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックス構造体。

【請求項 5】 前記気孔率が 10～70%である請求項 4 に記載のセラミックス構造体。

【請求項 6】 セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する基材を得、前記基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項 7】 セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有

する基材を得、前記基材を焼成して焼成体を得、前記焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することの特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記化合物が、燃焼により無機酸化物を生成するものである請求項6又は7に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 前記化合物が、シロキサン結合を有するものである請求項6～8のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 前記化合物が、シリコンオイル、シリコンワニス、アルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物である請求項6～9のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 前記強化剤の絶対粘度が1～10000mPa・sである請求項6～10のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項12】 前記セラミックス材料がコーディエライト化原料である請求項6～11のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 前記坯土が水溶性有機バインダーを含有する請求項6～12のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項14】 前記水溶性有機バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなる請求項13に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐エロージョン性等の向上のなされたセラミックスハニカム構造体、及びフィルター等に適用されるセラミックス構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス浄化用の触媒担体等に広く用いられているセラミックス

ハニカム構造体にあつては、年々強化される排ガス規制に対応すべく、より高い浄化性能が求められており、その一方で低燃費化、高出力化等の要請から、圧力損失の低減も求められている。

【0003】 このような状況下、ハニカム構造体の隔壁を薄壁化することによってハニカム構造体のセル開口端面における開口率を高めて圧力損失を低減し、かつ、隔壁の熱容量を低減してエンジン始動後の早期に触媒を活性化させ、浄化性能を向上させる動きが強まっている。

【0004】 他方、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、排ガス中に混入する種々の異物がハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁に衝突して隔壁が破損する、エロージョン現象の発生が新たな問題となっている。

【0005】 また、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、ハニカム構造体キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が大幅に低下して、実用に耐え得ない場合もあり、問題となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、セラミックスハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁について優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が高いセラミックスハニカム構造体、セラミックス構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、前記流入端部から前記流出端部まで連通する、流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体であつて、単位体積当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体が提供される。

【0008】 また、本発明によれば、流体の流路となる複数のセルを備えた多

孔質のセラミックスハニカム構造体であって、単位体積当りの気孔率が、前記セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体が提供される。本発明においては、気孔率が10～50%であることが好ましい。

【0009】 また、本発明によれば、流体が流入する流入端部と、流体が排出する流出端部とを有し、前記流入端部から前記流出端部まで連通する、流体の流路となる多数の貫通孔を備えた多孔質のセラミックス構造体であって、単位体積当りの気孔率が、前記流入端部側から前記流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックス構造体が提供される。本発明においては、気孔率が10～70%であることが好ましい。

【0010】 一方、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する基材を得、前記基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0011】 また、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する基材を得、前記基材を焼成して焼成体を得、前記焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0012】 本発明においては、前述の化合物が、燃焼により無機酸化物を生成するものであることが好ましく、更にシロキサン結合を有するものであることが好ましい。本発明においては、前述の化合物がシリコンオイル、シリコンワニス、アルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物であることが好ましい。本発明においては、強化剤の絶対粘度が1～10000 mPa・sであることが好ましい。

【0013】 本発明においては、セラミックス材料がコーディエライト化原料であることが好ましく、坯土が水溶性有機バインダーを含有することが好ましい。

。この水溶性有機バインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0015】 本発明は、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、流入端部から流出端部まで連通する、流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体であり、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0016】 本発明のセラミックスハニカム構造体は、流入端部側のほうが、流出端部側に比して単位体積当りの気孔率が低く、即ち、より緻密な微構造を有するものである。従って、全体的に気孔率を低減してなるセラミックスハニカム構造体に比して、その質量増加にともなう熱容量の増加、触媒担持性の低下等の不具合が発生し難いといった効果を奏する。

【0017】 また、本発明のセラミックスハニカム構造体を、排ガス浄化用の触媒担体として、被処理流体となる排ガスが進入する側（上流側）に、単位体積当りの気孔率がより低い流入端部を配置して用いる場合を想定する。この場合、排ガス中に存在する異物（酸化スケール等）が隔壁に衝突しても、この隔壁の単位体積当りの気孔率は、下流側に配置された隔壁に比してより低気孔率であるために損傷し難く、エロージョン現象が抑制されるといった効果を奏する。

【0018】 また、本発明によれば、流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体であって、単位体積当りの気孔率が、セルの流通方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減する構造を有してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体が提供される。以下、その詳細

について説明する。

【0019】 本発明のセラミックスハニカム構造体は、外周部のほうが、中心部に比して単位体積当りの気孔率が低く、即ち、より緻密な微構造を有するものである。従って、全体的に気孔率を低減してなるセラミックスハニカム構造体に比して、その質量増加にともなう熱容量の増加、触媒担持性の低下等の不具合が発生し難いといった効果を奏する。

【0020】 また、本発明のセラミックスハニカム構造体を、適当な保持容器、保持治具等に担持（キャニング）して用いる場合を想定する。この場合、保持容器、保持治具等に接触する外周部における単位体積当りの気孔率は、中心部に比してより低いために十分なアイソスタティック強度を有しており、保持容器、保持治具等に確実に担持されるとともに、圧縮面圧の負荷による損傷等の不具合も生じ難いといった効果を奏する。

【0021】 なお、本発明のセラミックスハニカム構造体は、主として排ガス浄化用の触媒担体等としての使用を想定すると、触媒担持性やアイソスタティック強度等の観点から、その気孔率は10～50%であることが好ましく、15～45%であることが更に好ましく、20～40%であることが特に好ましい。

【0022】 また、本発明によれば、流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、流入端部から前流出端部まで連通する、流体の流路となる多数の貫通孔を備えた多孔質のセラミックス構造体であって、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有してなることを特徴とするセラミックス構造体が提供される。以下、その詳細について説明する。

【0023】 本発明のセラミックス構造体は、多孔質構造を有し、主として微細な埃、塵等の異物を含有する流体からこれらの異物を除去するためのフィルターとして用いられるものである。本発明のセラミックス構造体は、流体が流入する流入端部側のほうが、濾過後の流体が流出する流出端部側に比して単位体積当りの気孔率が低く、即ち、より緻密な微構造を有するものである。従って、全体に渡って気孔率が実質的に均一であるセラミックス構造体に比して、フィルターとしての捕集効率が良好であり、また流動抵抗が小さいために濾過速度が速いといった効果が発揮される。更に、その構造的特徴を生かし、排ガス浄化用ディー

ゼルパティキュレートフィルターや浄水用フィルター等、更に具体的には、コーディエライト製及び炭化ケイ素製パティキュレートフィルターやアルミナ製浄水用フィルター等に応用することができる。

【0024】 なお、本発明のセラミックス構造体は、主としてディーゼルパティキュレートフィルター等としての使用を想定すると、流動抵抗、捕集効率等の観点から、その気孔率は10～70%であることが好ましく、20～60%であることが更に好ましく、30～50%であることが特に好ましい。

【0025】 また、本発明の他の側面は、これまで述べてきたような特性を有するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する基材を得、得られた基材に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、これを焼成することを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0026】 本発明では、1回の焼成により、基材の焼成と単位体積当りの気孔率の漸増（漸減）の付与とを同時に行うため、生産性の向上及び低コスト化を達成することができる。また、得られるセラミックスハニカム構造体の強度向上に寄与する元素、具体的にはSi、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を用いる。ここで、基材を作製するに際して水溶性有機バインダーを用いた場合を想定すると、強化剤をハニカム構造の基材（焼成前の乾燥体）に付着・含浸させても、これらの化合物は疎水性であるために水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形を生じることはない。従って、水溶性有機バインダーを坯土に含有させて基材を作製する工程を備えた製造方法に特に好ましく適用することができ、変形等の不具合のないセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

【0027】 更に、本発明は、強化剤として、前述の強度向上に寄与する元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を用いるため、このような元素が、その物理化学的性状において、基材の全体に渡って均一に配置されることとなる。このため、特に分散等の措置を講ずることなく、均一に強度向上のなされた

セラミックスハニカム構造体を製造することができ、局所的なエロージョンの発生をほぼ回避することができる。また、このような強化剤を用いることにより、製品間で耐エロージョン性のバラツキがなく、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を簡易な工程により安定して得ることができる。

【0028】 また、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いてハニカム構造を有する基材を得、得られた基材を焼成して焼成体を得、この焼成体に、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とする強化剤を付着・含浸させた後、再焼成することを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0029】 即ち、前述した、基材（焼成前の乾燥体）に強化剤を付着・含浸させるのではなく、予め焼成した焼成体に対して強化剤を付着・含浸させ、再焼成を行うことにより、これまでに述べたような変形等の不具合が生じ難く、強度向上のなされたセラミックスハニカム構造体を製造することができる。更には、製品間で耐エロージョン性のバラツキがなく、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を簡易な工程により安定して得ることができる。以下、各工程毎に具体的に説明する。

【0030】 本発明では、まず、セラミックス材料を主成分とする坯土を用いて、ハニカム構造を有する基材、具体的には、隔壁によってハニカム形状に仕切られた流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造の基材を成形する。

【0031】 セラミックス材料について特に制限はなく、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト化原料、チタン酸アルミニウム、及びサイアロンからなる群より選択される少なくとも1種を用いることができる。なお、セラミックス材料と強化剤の種類との関係については後述する。

【0032】 また、本発明においては、必要に応じて他の添加物を坯土に含有させてもよい。具体的には、水溶性有機バインダー、結晶成長助剤、分散剤、又は造孔剤等を含有させることができる。水溶性有機バインダーとしては、例えば

、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等を挙げることができる。また、結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、又は酸化鉄等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を挙げることができる。また、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。なお、これら添加剤は、目的に応じて1種又は2種以上混合させて含有させることができる。

【0033】 なお、坯土は通常の方法で作製すればよく、例えば、セラミックス材料に水溶性有機バインダー等の添加物を添加した原料に、水等を適当量混合し、必要に応じて他の添加物を加えた後、加圧ニーダー、真空土練機等で混練して得ることができる。

【0034】 本発明においては、ハニカム構造を有する基材を成形するための成形方法についても特に制限はないが、量産性に優れる点で、押出成形が好ましく、例えば、ラム式押出成形装置、又は二軸スクリー式連続押出成形装置等の押出成形装置を用いて、押出成形することが好ましい。

【0035】 また、セルを形成する隔壁の厚さについても特に制限はなく、例えば、隔壁の厚さを0.05mm以下の薄壁としても物理的強度に優れたセラミックスハニカム構造体とすることができる。

【0036】 本発明では、焼成前の基材（未焼成体）の段階、又は焼成後の焼成体の段階で以下に示す所定の強化剤を付着・含浸させる。なお、本発明では、いずれの段階においても同様の強化剤を用いることができる。従って、以下に焼成前の基材に強化剤を付着・含浸させる場合について説明するが、焼成体に強化剤を付着・含浸させる場合も同様である。

【0037】 強化剤としては、基材に付着・含浸した際に基材を構成するセラミックス材料の融点を降下させる、又は基材の細孔内に進入して細孔の容積を減少させる等により基材を緻密化し、得られるセラミックスハニカム構造体の強度向上に寄与する元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いる。この

ような元素として、具体的にはSi、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を挙げることができる。なお、このような強化剤の主成分となる化合物は、燃焼により無機酸化物を生成するものであることが好ましい。

【0038】 強化剤の主成分となる化合物のうち、Siを構造中に有する化合物としては、シロキサン結合を有する有機化合物等が好ましく、例えば、シリコンオイル、シリコンワニス、シリケートアルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物等が好ましい。なお、Siを構造中に有する化合物として、シリカ(SiO_2)を使うこともできるが、シリカ(SiO_2)そのものは液状ではないため、これを用いるに際しては分散媒に分散させる必要がある。

【0039】 前述のシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、カルピノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、片末端反応性シリコンオイル、異種官能基変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルスチリル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、又は高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル等を挙げることができる。

【0040】 また、強化剤の主成分となる化合物のうち、Ti及び／又はAlを構造中に有する化合物としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミネートアルコキシオリゴマー、又は、カップリング剤として用いられるチタネートアルコキシオリゴマー等が好ましい。

【0041】 更に、強化剤の主成分となる化合物のうち、Mgを構造中に有する化合物としては、例えば、マグネシア(MgO)を使うこともできるが、マグネシア(MgO)そのものは液状ではないため、これを用いるに際しては分散媒に分散させる必要がある。

【0042】 本発明においては、前述の各種化合物を、1種単独で、又は2種以上混合して強化剤を調製すればよいが、特に、2種以上混合して強化剤を調製

することが好ましい。2種以上混合して強化剤を調製する場合には、種々の粘性を有する化合物を選択、混合することができるため、強化剤の粘度を任意に調整することができ、得られた強化剤を基材に均一に付着・含浸することが容易となる。また、任意に化合物を選択、混合することにより、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、強化度合いをコントロールすることができ、隔壁厚さ等に応じて、所望の耐エロージョン性を付与することができる。具体的には、ジメチルシリコンオイルに、シリケートアルコキシオリゴマー、又はメチルヒドロジェンシリコンオイルを混合して調製した強化剤を用いることが好ましい。

【0043】 また、このような強化剤では、シリケートアルコキシオリゴマー(SAO)、又はメチルヒドロジェンシリコンオイル(MHSO)と、ジメチルシリコンオイル(DMSO)との混合比率(SAO又はMHSO/DMSO)が、10/90~75/25(質量比)であることが好ましく、15/85~50/50(質量比)であることがより好ましく、20/80~50/50(質量比)であることが更に好ましく、25/75~50/50(質量比)であることが特に好ましい。混合比率がこの範囲であれば、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、耐エロージョン性に優れるハニカム構造体を得ることができる。

【0044】 また、本発明において用いる強化剤は、前述したシリコンオイル等の化合物を、トルエン若しくはキシレン等の芳香族炭化水素、石油エーテル若しくはケロシン等の脂肪族炭化水素、灯油若しくは軽油等の石油系炭化水素、イソプロピルアルコール、ラウリルアルコール、若しくはブタノール等のアルコール類、又は揮発性シリコンオイル等の1種又は2種以上を含む希釈剤により希釈したものであってもよい。このような希釈剤を用いることで、強化の度合いを任意にコントロールすることができ、しかも、強化剤の粘度を任意に調整することができるため、得られた強化剤を基材に均一に付着・含浸することが容易となる。

【0045】 本発明において用いる強化剤は、その絶対粘度が1~10000 mPa・sであることが好ましく、10~1000 mPa・sであることが更に好ましい。一般的に、低粘度の化合物は重合度が小さく、揮発し易い傾向があり、粘度が1 mPa・s未満であると、隔壁に付着・含浸して焼成した際に、CO

H_2O の発生、及び H_2O の蒸発と同時に、強化剤中に存在するSi等の有効成分も揮発してしまい、強度付与が困難になる。一方、粘度が $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、強化剤を基材に均一の厚さで付着・含浸し難くなる。

【0046】 また、本発明において用いる強化剤の主成分となる化合物は、セラミックス原料の種類毎に適当なものを選択することが好ましい。例えば、コーディエライト化原料を主成分とする坯土に対しては、Siを構造中に有する化合物、具体的にはシリコンオイル等を主成分とする強化剤を用いることが好ましい。

【0047】 基材に前述の強化剤を付着・含浸させるには、液状又はスラリー状に調製した強化剤を含浸させればよい。具体的に、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、十分量の強化剤を用意し、この中に基材の全体を浸漬することによって、強化剤を付着・含浸した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させればよい。なお、スプレー塗布によって強化剤を基材に塗布した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させてもよい。

【0048】 また、単位体積当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、基材に前述の強化剤を付着・含浸させればよく、液状又はスラリー状に調製した強化剤を含浸させればよい。即ち、単位体積当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造するためには、十分量の強化剤を用意し、この中に基材の全体を浸漬することによって、強化剤を付着・含浸した後、流入端部側又は流出端部側から圧縮空気等を吹き込み、過剰に付着した強化剤を圧縮空気等により除去すればよい。具体的には、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと、吹き込む圧縮空気の圧力を徐々に小さくする、吹き込み空気量を少なくする、吹き込み時間を短くすること等により、製造することができる。

【0049】 また、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向

へと、その濃度を徐々に濃くした強化剤を段階的に付着・含浸する方法によっても、流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと、単位体積当りの気孔率が漸減しているセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

【0050】 次に、強化剤を付着・含浸させた基材を焼成する。なお、焼成に先立って、基材及び強化剤を予め乾燥しておくことが好ましい。乾燥方法としては送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。焼成条件については、基材及び強化剤の種類により適宜所望の条件を選択することが好ましい。例えば、基材がコーディエライト化材料を主成分とするものであり、強化剤がシリコンオイル等のSiを構造中に有する化合物を主成分とするものである場合は、1300～1500℃で焼成すればよい。

【0051】 一方、焼成後の焼成体の段階で強化剤を付着・含浸させる場合の焼成条件は常法に従えばよく、基材の種類により適宜所望の条件を選択すればよい。例えば、基材がコーディエライト化材料を主成分とするものである場合は、1300～1500℃で焼成すればよい。また、焼成体に強化剤を付着・含浸させた後に再焼成する際の再焼成条件は、前述したような、基材に強化剤を付着・含浸させた場合の焼成条件に従えばよい。具体的には、再焼成に先立って強化剤を予め乾燥しておくことが好ましく、また、基材及び強化剤の種類により適宜所望の焼成条件を選択することが好ましい。

【0052】 以上の各工程を経由することにより、その流入端部に存在する隔壁が優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が高いセラミックスハニカム構造体を、製品間の特性にバラツキなく、簡便に製造することができる。また、このように製造されたセラミックスハニカム構造体は、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増している、又は、単位体積当りの気孔率が、セルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸減しているものである。

【0053】 一方、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有している、本発明のセラミックス構造体を製造するには、これまで述べてきたセラミックスハニカム構造体の製造方法の各工程に準じて行えばよい。即ち、セラミックス材料、坯土に含有させる水溶性有機バインダー、結晶

成長助剤、分散剤、造孔剤等の添加物については同様のものを用いることができる。また、セラミックス材料を主成分とする坯土を用いて成形体を得るに際して、この成形体の形状は特に限定されないが、一般的に用いられるフィルターの形状、例えば板状、角柱状、円柱状、ハニカム状、円筒状等に成形すればよい。

【0054】 成形体の成形方法に関しても、既述のセラミックスハニカム構造体の製造方法の各工程に準じて行えばよい。更に、焼成前の成形体（未焼成体）の段階、又は焼成後の焼成体の段階で所定の強化剤を付着・含浸させるが、いずれの段階においても同様の強化剤を用いることができる。強化材としては、成形体に付着・含浸した際に成形体を構成するセラミックス材料の融点を降下させる、又は成形体の細孔内に進入して細孔の容積を減少させる等により成形体を緻密化し、得られるセラミックス構造体の強度向上に寄与する元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いる。このような元素として、具体的にはSi、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を挙げることができる。なお、強化材の主成分となる化合物については、既に述べたセラミックスハニカム構造体で用いたものと同様である。

【0055】 成形体に強化剤を付着・含浸させるには、液体状又はスラリー状に調製した強化剤を含浸させればよい。具体的に、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増しているセラミックス構造体を製造するためには、十分量の強化剤を用意し、この中に成形体の全体を浸漬することによって、強化剤を付着・含浸した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させればよい。なお、スプレー塗布によって強化剤を成形体に塗布した後、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させてもよい。

【0056】 次に、強化剤を付着・含浸させた成形体を焼成する。なお、焼成に先立って、成形体及び強化剤を予め乾燥しておくことが好ましい。乾燥方法としては送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。焼成条件については、基材及び強化剤の種類により適宜所望の条件を選択することが好ましい。以上の各工程を経由することにより、本発明のセラミックス構造体を、製品間の特性にバラツキなく、簡便に製造することができる。

【0057】 なお、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増している、本発明のセラミックスハニカム構造体は、その構造的特徴を生かし、ディーゼルパティキュレートフィルターや浄水用フィルター等、更に具体的には、コーディエライト製及び炭化ケイ素製パティキュレートフィルターやアルミナ製浄水用フィルター等にも応用できる。即ち、ガスや水の入口側（流入端部側）の単位体積当りの気孔率を出口側（流出端部側）に比して低くすることにより、濾過膜としての捕集効率が良好であり、また流動抵抗が小さいために濾過速度が速いといった効果が発揮される。

【0058】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0059】

（実施例1～10）

コーディエライト化原料からなるセラミックス原料100質量部に対して、メチルセルロース8質量部、ラウリン酸カリ石鹼0.5質量部、ポリエーテル2質量部、水28質量部を混合したものを、連続押出し成形機に投入し、ハニカム構造の基材（未焼成体）を作製した。

【0060】 次に、得られた基材を、表1に示す強化剤に全含浸することにより、基材の全体に強化剤を付着・含浸させた。次いで、流出端部側から圧縮空気を吹き込み、付着する強化剤量を流入端部側に向かって漸増させるとともに、過剰に付着した強化剤を排除した後、1400℃、4時間焼成して、隔壁厚さ50μm、直径100mm、高さ100mmで、四角セルを140セル/cm²の密度で有する、開口率88%の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した（実施例1～10）。

【0061】

（実施例11）

分散媒としての灯油に、シリカ（SiO₂）粉末を5質量%分散させて得られた分散液の100質量部に対して、0.5質量部の分散剤（ポリオキシアルキレン基高分子／日本油脂株式会社製、マリアリムAKM-0531）を添加して調

製した強化剤を用いること以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作により、隔壁厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、直径 $100\ \text{mm}$ 、高さ $100\ \text{mm}$ で、四角セルを $140\ \text{セル}/\text{cm}^2$ の密度で有する、開口率 88% の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した（実施例 1 1）。

【 0 0 6 2 】

（実施例 1 2）

ハニカム構造の基材（未焼成体）を強化剤に全含浸する前に、 1400°C 、4 時間焼成し、得られた焼成体を表 1 に示す強化剤に全含浸すること以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作により、隔壁厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、直径 $100\ \text{mm}$ 、高さ $100\ \text{mm}$ で、四角セルを $140\ \text{セル}/\text{cm}^2$ の密度で有する、開口率 88% の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した（実施例 1 2）。

【 0 0 6 3 】

（実施例 1 3）

流路端部側から圧縮空気を吹き込むに際して、内周部と外周部のエアブロー流量差を発生させることにより、付着する強化剤量をセルの流路方向に直交する断面の中心部から外周部の方向へと漸増させ、過剰に付着した強化剤を排除すること以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作により、隔壁厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、直径 $100\ \text{mm}$ 、高さ $100\ \text{mm}$ で、四角セルを $140\ \text{セル}/\text{cm}^2$ の密度で有する、開口率 88% の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した（実施例 1 3）。

【 0 0 6 4 】

（比較例 1）

強化剤に全含浸しない（強化剤による処理無し）こと以外は、前述の実施例 1 ～ 1 0 と同様の操作により、隔壁厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、直径 $100\ \text{mm}$ 、高さ $100\ \text{mm}$ で、四角セルを $140\ \text{セル}/\text{cm}^2$ の密度で有する、開口率 88% の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した（比較例 1）。

【 0 0 6 5 】

（比較例 2）

ハニカム構造の基材（未焼成体）を強化剤に全含浸することに代えて、基材（

未焼成体)を、その開口端面から5mmの深さまで強化剤に含浸して、流入端部付近に存在する隔壁に強化剤を付着・含浸させること以外は、前述の実施例11と同様の操作により、隔壁厚さ50 μ m、直径100mm、高さ100mmで、四角セルを140セル/cm²の密度で有する、開口率88%の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した(比較例2)。

【0066】

(比較例3)

前述の比較例1と同様の操作により、隔壁厚さ50 μ m、直径100mm、高さ100mmで、四角セルを140セル/cm²の密度で有する、開口率88%の円柱状のセラミックスハニカム構造体を製造した(比較例3)。

【0067】 製造した各セラミックスハニカム構造体(実施例1～13、比較例1～3)について、以下に示す方法に従って各物性値を測定し、各々の特性を評価した。結果を表1、2に示す。また、実施例3、比較例1及び2のセラミックスハニカム構造体について、各々のサンプル採取部位(mm)に対して気孔率(%)をプロットしたグラフを図3に示す。

【0068】

[気孔率] : 図1は、セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位(A～E)を説明する、側面から見た模式図であり、図2は、サンプル採取部位(F～J)を説明する、セルの流路方向に直交する断面の模式図である。図1、2に示すように、試料となるセラミックスハニカム構造体1のサンプル採取部位A～Jの各箇所を所定の長さ(A～E:厚み5mm、F～J:幅10mm)で切出した(A:2.5mm(流入端部側から0～5mmの位置)、B:25mm(流入端部側から22.5～27.5mmの位置)、C:50mm(流入端部側から47.5～52.5mmの位置)、D:75mm(流入端部側から72.5～77.5mmの位置)、E:97.5mm(流入端部側から95～100mmの位置)、F:5mm(セルの流路方向に直交する断面の中心部から0～10mmの位置)、G:15mm(セルの流路方向に直交する断面の中心部から10～20mmの位置)、H:25mm(セルの流路方向に直交する断面の中心部から20～30mmの位置)、I:35mm(セルの流路方向に直交する断面の中心部から30

～40 mmの位置)、J: 45 mm (セルの流路方向に直交する断面の中心部から40～50 mmの位置))。次いで、得られた試料 (サンプル採取部位A～J) について、水銀ポロシメーターにより細孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52 g/ccとして気孔率 (%) を算出した。なお、図1においては、流入端部側の最端部を0、流出端部の最端部側を100 mmの位置とした。また、図2においては、流出端部側から見た中心部を0、外周面を50 mmの位置とした。

【0069】

〔耐エロージョン性〕：まず、エンジンの排気マニホールド直下に試料となるセラミックスハニカム構造体を配設し、エンジンを定格条件で運転した。次に、排気マニホールド上流に設けた異物投入口から、10 gの無機粉末を投入し、これを排気ガス流にのせて試料の端部に衝突させ、風食させた。エンジン停止後に試料を取り外し、その端面の風食容積を測定し、この測定値をエロージョン発生量 (cc) とした。また、各実施例及び各比較例で得られたセラミックスハニカム構造体の3個ずつについて上述の方法に従ってエロージョン発生量を測定し、測定値がすべて3 ccを超えた場合を実用に耐え得ないものとして×、すべて2～3 ccの場合を○、すべて2 cc未満の場合を◎と評価した。

【0070】

〔アイソスタティック強度〕：セラミックスハニカム構造体と同径の金属製の板で、試料となるセラミックスハニカム構造体の両端部を覆い、更に、試料と同径のゴムチューブで試料全体の外周部を覆い、圧媒である水が試料内に入らないように密閉した。次に、この状態で水中に沈め、試料が破損するまで水压を上昇させ、破損したときの水压値 (kg/cm^2) を測定し、この測定値をアイソスタティック強度 (kg/cm^2) とした。なお、この測定は、各実施例及び各比較例で得られた試料の5個ずつについて実施し、平均値を算出した。

【0071】

〔耐熱衝撃性〕：電気炉で、試料となるセラミックスハニカム構造体を所定の温度まで加熱した後、20℃の室温雰囲気に取り出し、取り出し直後の高温の状態、及び冷風による冷却後 (20℃の状態) の状態の両状態において、熱衝撃によ

るクラック等の欠陥が発生しているか否かを目視観察した。目視観察により欠陥発生が認められない場合は加熱温度を更に上昇させ、欠陥が発生する温度まで試験を繰返し、欠陥発生が認められた温度を限界温度（℃）とし、耐熱衝撃性の評価基準とした。

【 0 0 7 2 】

【表1】

	強化剤で処理するハニカム構造体	強化剤 種類	混合比率 (質量比)	強化剤の 付着・含 量方法	気孔率 (%)					耐エロージョン性 (n3)	アイソスタ ティック強度 (n5) (kg/cm ²)	耐熱衝撃性 (n5) (限界温度 (°C))
					A	B	C	D	E			
実施例1	未焼成体*1	DMSO*2	100	全含浸	24	24.5	25.5	26.5	27	2.2~2.5	21~26	800
実施例2	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	10/90	全含浸	24	25	25.5	26	26.5	2.0~2.4	22~24	800
実施例3	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	20/80	全含浸	20	21.5	23	24	25	1.2~1.5	22~26	800
実施例4	未焼成体*1	MHSO*4 / DMSO*3	50/50	全含浸	12.5	14	15.5	17	19	0.3~0.6	23~31	780
実施例5	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	10/90	全含浸	24	25	26	26.5	27	2.1~2.3	21~24	800
実施例6	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	20/80	全含浸	20.5	21.5	23	24	24.5	1.3~1.8	23~29	800
実施例7	未焼成体*1	MHSO*4 / 灯油*6	50/50	全含浸	13	14.5	15.5	17	18.5	0.4~0.7	30~33	790
実施例8	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	10/90	全含浸	25	25.5	26	26.5	26.5	2.5~2.9	21~24	800
実施例9	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	20/80	全含浸	22.5	23.5	24.5	25.5	27	2.0~2.5	22~27	800
実施例10	未焼成体*1	SAO*5 / DMSO*3	50/50	全含浸	17	18.5	19.5	21	22.5	0.7~1.2	23~27	800
実施例11	未焼成体*1	SiO ₂ 粉末/灯油*6	5/95	全含浸	19	21	23	24.5	25	1.1~1.7	22~26	780
実施例12	焼成体	MHSO*4 / DMSO*3	20/80	全含浸	20	21.5	22.5	23.5	25	1.2~1.6	23~26	800
比較例1	—	なし	—	—	27.5	28	27.5	27.5	28	4.2~5.1	18~23	800
比較例2	未焼成体*1	SiO ₂ 粉末/灯油*6	5/95	端面5mm 浸漬	20	27	28	27.5	28	1.6~2.2	17~23	690

- *1 焼成前の炭素体
 *2 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96-100CS、絶対粘度: 約100mPa・s)
 *3 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96L-0.65CS、絶対粘度: 0.65mPa・s)
 *4 メチルハイドロジェンシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF99、絶対粘度: 20mPa・s)
 *5 シリケートアルコキシオリゴマー (信越化学工業株式会社製、商品名: KR-500、絶対粘度: 20mPa・s)
 *6 石油系炭化水素 (日石三菱株式会社製、商品名: 灯油/クリセアオイルF8混合油 (主成分: 灯油))

【0073】

【表 2】

	強化剤で処理 するハニカム 構造体	強化剤		強化剤の 付着・含 浸方法	気孔率 (%)						耐エロージョン性 (n3)		アイソスタ ティック強度 (n5) (kg/cm ²)		耐熱衝撃性 (n5) (限界温度 (℃))
		種類	混合比率 (質量比)		サンプル採取部位						エロージョン 発生量(cc)	評価	測定値	平均値	
					F	G	H	I	J						
実施例13	未焼成体*1	MHSO*2 /DMSO*3	20/80	全含浸	25.0	23.5	22.0	21.0	20.0	20.0	1.6〜2.0	○	24〜27	26	800
比較例3	—	なし	—	—	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	28.0	4.2〜5.1	×	18〜23	20	800

*1 焼成前の乾燥体

*2 メチルハイドロジェンシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF99、絶対粘度: 20mPa・s)

*3 ジメチルシリコーンオイル (信越化学工業株式会社製、商品名: KF96L-0.65CS、絶対粘度: 0.65mPa・s)

【0074】 表1に示す結果から明らかな通り、実施例1~12のセラミック

スハニカム構造体は、比較例 1 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性、及びアイソスタティック強度が向上していることが、比較例 2 のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度及び耐熱衝撃性が向上していることが判明した。実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 1 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性に優れるのは、流入端部（A）の気孔率が、流出端部（E）の気孔率に比して低いためであると考えられる。

【0075】 また、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 1 、 2 のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度に優れるのは、ハニカム構造体全体が僅かではあるものの低気孔率であるといった傾向を示すためであると考えられる。更に、実施例 1 ～ 1 2 のセラミックスハニカム構造体が比較例 2 のセラミックスハニカム構造体に比して耐熱衝撃性に優れるのは、ハニカム構造体の中でその気孔率が大きく変化する部位がなく、熱膨張係数等の特性に急激な変化がないためであり、また、図 3 に示す結果からも明らかな通り、流入端部（A）から流出端部（E）の方向へと気孔率が漸増していることに起因して、発生熱応力及び製造時の残留応力が小さくなったためであると考えられる。

【0076】 また、表 2 に示す結果から明らかな通り、実施例 1 3 のセラミックスハニカム構造体は、比較例 3 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性、及びアイソスタティック強度が向上していることが判明した。実施例 1 3 のセラミックスハニカム構造体が比較例 3 のセラミックスハニカム構造体に比して耐エロージョン性に優れるのは、実施例 1 3 のセラミックスハニカム構造体は、強化剤に一度全含浸して製造していることに起因して、比較例 3 のセラミックスハニカム構造体に比して、その流入端部の気孔率が低いためであると考えられる。実施例 1 3 のセラミックスハニカム構造体が比較例 3 のセラミックスハニカム構造体に比してアイソスタティック強度に優れるのは、外周部（J）の気孔率が、中心部（F）の気孔率に比して低いためであると考えられる。更に、実施例 1 3 のセラミックスハニカム構造体は、比較例 3 のセラミックスハニカム構造体に比して、その耐熱衝撃性が低下することはなかった。これは、中心部（

F) から外周部 (J) の方向へと気孔率が漸減しているために、発生熱応力及び製造時の残留応力が小さくなったためであると考えられる。

【0077】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のセラミックスハニカム構造体は、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有してなるために、優れた耐エロージョン性とアイソスタティック強度及び耐熱衝撃性とを有する。一方、本発明のセラミックス構造体は、単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有してなるために、フィルターとして用いた場合の捕集効率が良好であり、また流動抵抗が小さいために濾過速度が速いといった効果が発揮されるものである。

【0078】 また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法によれば、所定の坯土を用いて得られたハニカム構造を有する基材又は焼成体に、所定の強化剤を付着・含浸させた後、焼成（又は再焼成）するため、隔壁等に変形等の不具合が生じ難く、個体間における物理的特性等にバラツキの少ない製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位 (A～E) を説明する、側面から見た模式図である。

【図2】 セラミックスハニカム構造体のサンプル採取部位 (F～J) を説明する、セルの流路方向に直交する断面の模式図である。

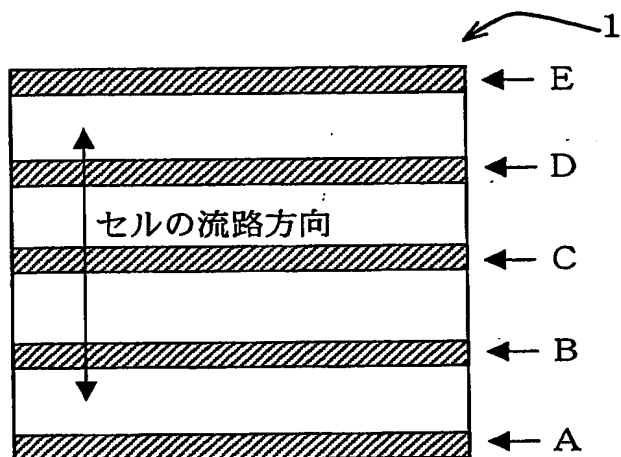
【図3】 実施例及び比較例で作製したセラミックスハニカム構造体について、サンプル採取部位 (mm) に対して気孔率 (%) をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

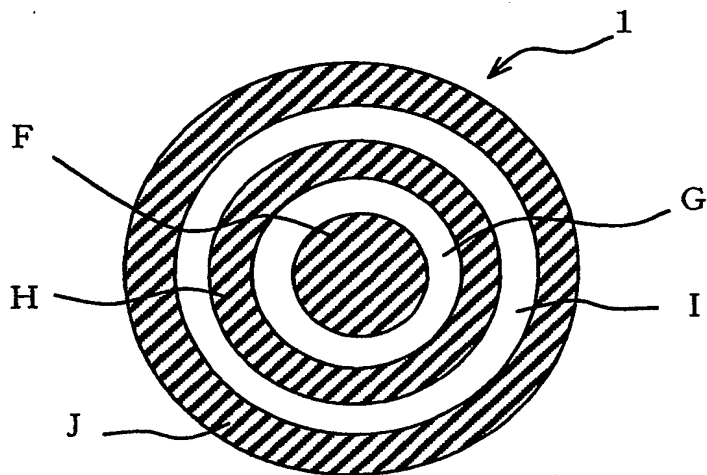
1 …セラミックスハニカム構造体。

【書類名】 図面

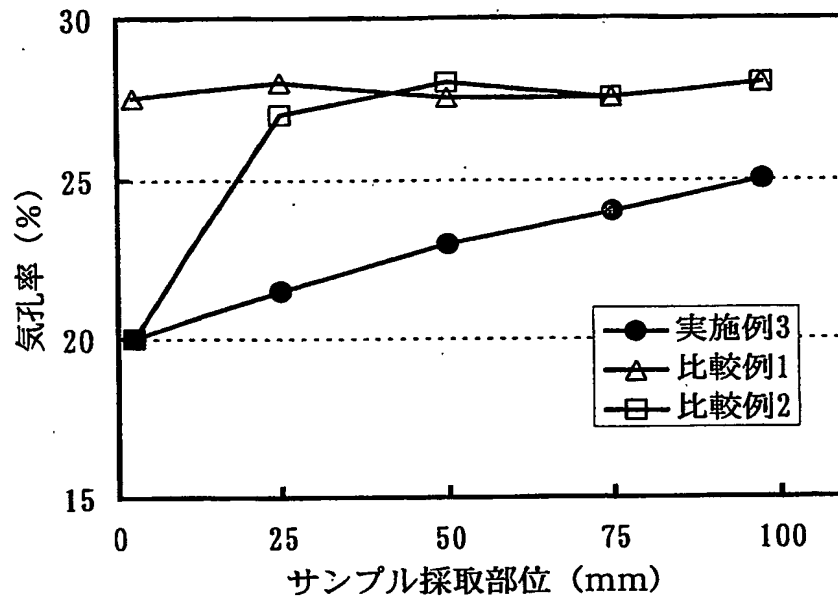
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セラミックスハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁について優れた耐エロージョン性を有するとともに、キャニング時の耐圧縮強度（アイソスタティック強度）が高いセラミックスハニカム構造体、セラミックス構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 流体が流入する流入端部と、流体が流出する流出端部とを有し、流入端部から流出端部まで連通する、流体の流路となる複数のセルを備えた多孔質のセラミックスハニカム構造体である。単位体積当りの気孔率が、流入端部側から流出端部側へと漸増する構造を有してなるものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名	日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.